

Synthesis and Magnetocaloric Properties of Gas-Atomized (Mn,Fe)₂(P,Si,B) Spherical Powders for 3D Printing Applications

Yilin Zhang, Xingyi Wang, Chuyao Chen, Wenyao Wang, Shuyuan Hu, Guizhou Xu, Xuefei Miao*, Feng Xu*

MIIT Key Laboratory of Advanced Metallic and Intermetallic Materials Technology, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu
Email: *xuefeimiao@njjust.edu.cn, *xufeng@njjust.edu.cn

Received: Feb. 21st, 2020; accepted: Mar. 6th, 2020; published: Mar. 13th, 2020

Abstract

Additive manufacturing (3D printing), a novel near-net shape manufacturing technique, offers a rapid and efficient way to fabricate complex magnetocaloric heat exchangers. However, the synthesis of magnetocaloric powders with a small particle size, spherical shape and good magnetocaloric properties becomes the bottleneck for the implementation of 3D printing. In the present work, spherical-shaped (Mn,Fe)₂(P,Si,B) magnetocaloric powders have been successfully synthesized via gas atomization. The morphology, crystal structure, magnetic phase transition behavior and the magnetocaloric properties have been studied using scanning electron microscope, X-ray diffractometer and physical property measurement system. The gas-atomized powders are highly spherical shaped, which benefits the mobility of the powders during the 3D printing process. The small particle size with a narrow size distribution is good for increasing the spatial resolution and the density of the printed heat exchangers. Besides that, the gas-atomized powders show a small thermal hysteresis and excellent magnetocaloric properties. Additionally, the weight fraction of the secondary phase is relative low in the gas-atomized powders, which will not dilute the magnetocaloric properties of the main phase. Consequently, the synthesized gas-atomized powders are well suited for the 3D printing processing, which provides a new horizon for manufacturing magnetocaloric materials and thus paves the way for magnetic refrigeration applications.

Keywords

Giant Magnetocaloric Effect, Gas Atomization, (Mn,Fe)₂(P,Si), 3D Printing

*通讯作者。

3D打印用 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉的制备及磁热性能研究

张怡临, 王星仪, 陈楚尧, 王文尧, 胡述圆, 徐桂舟, 缪雪飞*, 徐 锋*

南京理工大学, 材料科学与工程学院, 先进金属与金属间化合物材料技术工信部重点实验室, 江苏 南京

Email: xuefeimiao@njust.edu.cn, xufeng@njust.edu.cn

收稿日期: 2020年2月21日; 录用日期: 2020年3月6日; 发布日期: 2020年3月13日

摘 要

增材制造(3D打印)作为一种新型的近净成型技术,有望实现磁制冷工质的快速、高效、复杂成型。然而,制备出球形度高、尺寸小、磁热性能优异的磁热合金球形粉是目前制约其3D打印成型的瓶颈问题。本研究采用气体雾化法成功制备出了 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 多元合金球形雾化粉,借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪、综合物性测量系统等深入研究了其显微形貌、晶体结构、磁相变行为以及磁热性能。本研究获得的球形粉球形度高,有望使粉料在3D打印过程具有较高的流动性;所得球形粉颗粒尺寸小、尺寸分布窄,有利于激光3D打印工件获得高致密度和高尺寸精度;第二相含量低、热滞小、熵变值大,具有优异的磁热性能。由此可见,本研究获得的球形雾化粉十分适合3D打印等新型制造领域,为室温磁制冷材料的加工和成型提供新的思路,推动其产业化之路。

关键词

磁制冷, 磁熵变, $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$, 3D打印

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

制冷技术在现代社会生活起着举足轻重的作用,从日常生活中所用的家用冰箱、空调、食品冷藏柜,到工业生产中的气体液化、中央空调等。现在普遍应用的制冷技术是传统的蒸汽压缩式制冷,该技术广泛使用的氟利昂制冷剂对大气臭氧层有很大的破坏作用。尽管人们已经开始采用无氟替代制冷剂(如氨、二氧化碳以及其它轻烃的卤代物质),但仍会排放出大量温室气体,污染环境。传统制冷技术的另一关键问题是制冷效率低、能耗大。在当今全球气候变暖和能源紧缺的环境下,寻求一种既环保又高效节能的新型制冷技术显得尤为迫切。近年来,一种基于磁热效应的新型制冷技术—磁制冷技术,因其高效环保、符合低碳经济要求,受到国内外研究学者以及产业界的广泛重视[1]。相比于传统压缩式制冷,磁制冷具有以下竞争优势: 1) 无污染,使用固体磁性材料作为工作材料以及用水作为传热介质,不会向大气排放任何有害气体; 2) 无需使用压缩机,可大幅降低噪音及振动,提高使用寿命; 3) 高效节能,磁制冷的理论制冷效率可达到卡诺循环的 30~60%,而传统气体压缩制冷一般只有 5~10%。所以,磁制冷技术是一

种极具发展前景的高效环保制冷技术，具有重要的社会效益和经济效益。

磁制冷技术依赖于磁性材料特有的磁热效应，该效应来源于磁性材料中磁矩与晶格之间强烈的耦合作用。当向一个磁性材料施加一定大小的外加磁场时，其磁矩排列将由无序向有序转变，即磁熵降低。在绝热条件下，由于该材料的总熵值不变，为了补偿磁熵的降低，其晶格熵会增加，从而导致该材料温度上升；反过来，如果撤去外加磁场，磁矩会恢复杂乱无章排列，即磁熵上升，在绝热条件下，晶格熵将会下降，从而导致材料的温度下降。这种由于外加磁场变化而导致材料温度发生显著变化的现象称之为巨磁热效应[1]。一些典型的巨磁热材料有 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [2]合金， LaFeSi [3] [4]合金， $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ [5]合金， Ni-Mn 基哈斯勒合金[6]等。

磁制冷系统要求磁热材料与热传导流体之间进行高效的热交换，从而保证其较高的制冷效率。这对磁热材料的形状和内部结构提出了三大要求：1) 较大的比表面积，从而最大化制冷工质与流体之间的热交换面积；2) 合理的内部孔洞结构，如波浪状、鱼鳍状孔洞结构，从而尽量降低磁制冷工质对热交换流体流动过程的阻碍；3) 较小的孔隙率，从而最大化磁制冷系统的功率。然而，绝大部分磁制冷材料脆性较大，很难通过机加工获得满足上述条件的磁制冷工质，制约着磁制冷技术推广和实用化。

增材制造(3D 打印技术)作为一种新型的近净成型技术，能够以数字模型文件为基础，将粉末状原理逐层打印，实现材料的快速、高效、复杂成型[7]。德国的 Moore 等人[8]利用选区激光熔化技术成功制备出了 LaFeCoSi 磁制冷材料。然而，由于该研究中 3D 打印所用的粉末来源于人工破碎，具有不规则形状，因此限制了其打印精度。由此可见，获得粒径可控、粒径分布窄、球形度高、磁热性能优异的磁制冷金属粉末是利用 3D 打印制备出优异磁制冷材料的先决条件。

本实验采用气体雾化法获得了 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形金属粉，系统表征了其微观形貌、晶体结构、磁相变行为及磁热性能的影响规律。该研究结果有望推动 3D 打印技术在制备磁制冷材料中的应用。

2. 实验

2.1. 样品制备

以锰、磷铁合金、铁硼合金、硅粉末(纯度均高于 99.5 w.t.%)为原材料，采用感应熔炼法制备 4 kg 的 $\text{Mn}_{1.10}\text{Fe}_{0.90}\text{P}_{0.611}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.059}$ 合金铸锭。采用自制的气体雾化炉制备球形粉，随后将球形粉在真空中在 1273 K 温度下保温 100 小时，保温结束后随炉冷却至室温。

2.2. 性能表征

气体雾化粉的晶体结构材料 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X-pert Pro)进行表征，并进一步利用 Fullprof 软件[9]对衍射谱进行了 Rietveld 结构精修分析。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250FEG)来表征球形粉的外观形貌。

利用综合物性测量系统(PPMS, Quantum Design, Dynacool)搭载的振动样品磁强计(VSM)来测量气体雾化法的磁性能。采用“回路法”(loop protocol) [10]来测量气体雾化法在不同温度下的磁化曲线。具体测试方法为：首先将样品加热到远高于其居里温度的某一温度下(T_{reset})，施加外加磁场，测量降温 and 随后升温过程的磁化强度 - 温度曲线；随后，将样品重新加热到 T_{reset} 后，再依次施加其他磁场，测量降温 and 随后升温过程的磁化强度 - 温度曲线。利用上述“回路法”可以有效避免热历史(thermal history)对计算磁熵变的影响，并进一步利用麦克斯韦方程计算不同温度下的等温磁熵变。

3. 结果与讨论

图 1(a)为气体雾化粉的外观形貌图，由图可见该气体雾化粉球形较好，这将保证 3D 打印过程中粉料

具有较好的流动性。由图 1(b)可见,球形粉末的尺寸绝大部分分布在 20~80 μm 之间,平均尺寸为 38 μm 。通常,3D 打印需要 50 μm 以下的球形粉,本研究中制得的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉尺寸在 50 μm 以下的体积分数高达 84%左右。由此可见,该球形度高、颗粒尺寸分布窄、颗粒尺寸小的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉末能够保证打印过程高流动性以及打印后工件的高致密度、低孔隙率和高尺寸精度。

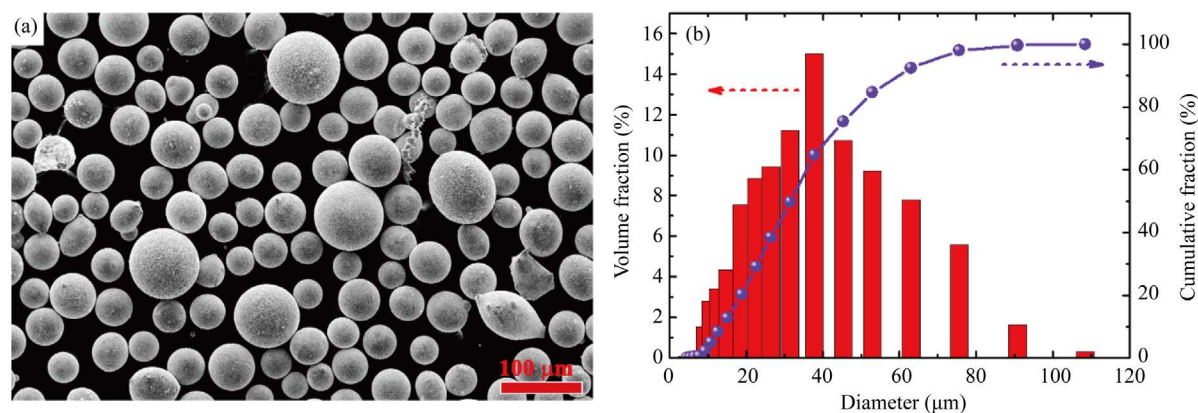


Figure 1. SEM morphology (a) and particle size distribution (b) of the gas-atomized $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ powders
图 1. $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 气体雾化粉的 SEM 图片(a)和颗粒尺寸分布

图 2 给出了该 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉的 XRD 图谱以及 Rietveld 精修结果。由 Rietveld 结构精修可见,该球形粉由 98 wt.%的六角 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 主相(空间群 P-63m)和 2 wt.%的立方 Fe_3Si 第二相组成。该主相的晶体结构如图 3 所示,该晶体结构包含两个金属(3f 和 3g)位置和两个非金属(2c 和 1b)位置。中子衍射实验和密度泛函理论(DFT)计算表明六角结构中两种磁性原子存在择优占位[11]。如图 3 所示, Mn 倾向于 3g 位置,在附近有 5 个最近邻非金属原子形成一个方形金字塔,而 Fe 占据与 3f 位置,周围被 4 个非金属原子包围形成四面体。因此, $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 化合物的晶胞是沿着六角结构 c 轴方向由交替的 Mn 和 Fe 原子构成的。此外, Mn 和 Fe 原子在基面上具有平移自由度。所以可以通过改变热处理参数来引入原子排列的细微变化,从而导致相变特性的变化[4]。 $\text{Fe}_2\text{P}(\text{P,X})$ ($\text{X} = \text{Si, As, B}$ 等)材料中非金属原子的占位可根据原子半径估算:半径大于 P (如 As 和 Si)的非金属原子占据 2c 位置,而半径较小的(如 B 原子)非金属原子占据 1b 位置。Miao 等人[11]利用中子衍射研究发现 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 化合物中 Si 原子更倾向于占据 2c 位置,与 Fe 原子处在同一层;而 P 原子则占据 1b 位置,与 Mn 原子处在同一层。由于非金属原子间的价电子数和原子半径都不相同,所以非金属原子的位置偏好将会引起相邻磁性原子电子结构的细微变化,从而影响材料的磁相变过程。本研究中所获得的高纯度的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 球形粉将有利于其获得较为优异的磁热性能。

图 4 展示的是 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉在 1 T 磁场下的磁化强度(M)随温度(T)的变化曲线。高温下,较低的磁化强度表明该样品处在顺磁态,随着温度的降低,磁化强度逐渐升高。在 $T = 261 \text{ K}$ 左右,磁化强度的升高最为迅速,样品逐渐转变为铁磁态,该温度为铁磁相变的居里温度,样品在 245 K 以下几乎完全转变为铁磁态。由图 4 可见,升温曲线与降温曲线并没有重合,升温过程的居里温度约为 264 K。通常将升温、降温过程居里温度的差值称为热滞。热滞是一级磁相变的特性之一,对于磁热效应的应用而言,热滞降低了相变的可逆性和热循环过程的制冷效率。热滞与磁结构耦合密切相关,可以通过控制相变过程中铁磁-顺磁两相晶格参数的匹配度来调剂其热滞,从而提高磁制冷的能量转换效率。本研究中所获得 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉的热滞在 3 K 左右,不会显著降低其相变可逆性。该样品中的较低热滞主要源于其所含有的硼原子。荷兰代尔夫特理工大学的研究团队[12]研究发现,硼原子能够在不恶化其磁热性

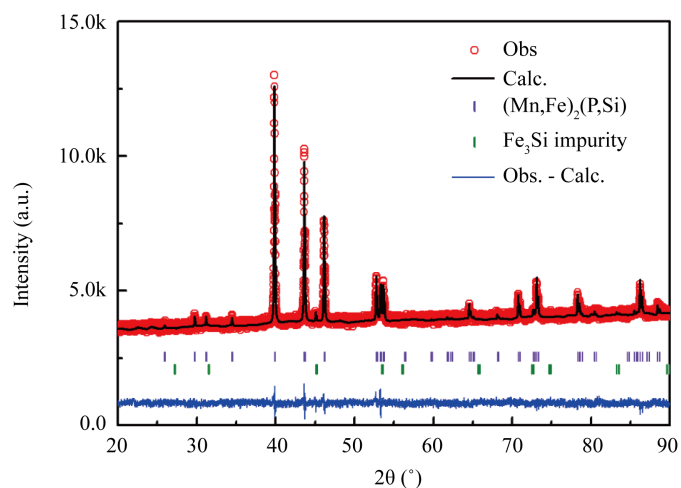


Figure 2. Rietveld refinement of XRD patterns for the gas-atomized $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ powders

图 2. $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 气体雾化粉 XRD 谱的 Rietveld 精修

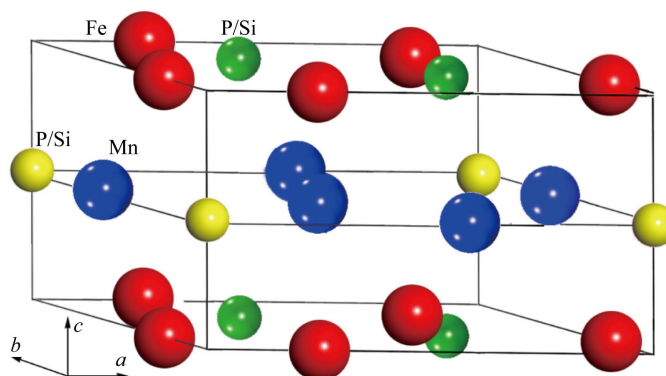


Figure 3. Representation of the hexagonal $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ structure

图 3. 六方 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 晶体结构的示意图

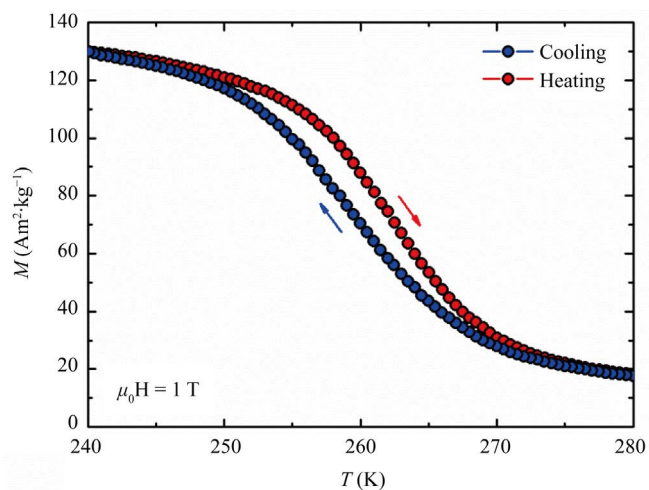


Figure 4. Temperature-dependent magnetization for the gas-atomized $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ powders

图 4. $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 气体雾化粉在不同温度下的磁化强度曲线

能的前提下有效降低 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 的热滞,提高其相变可逆性。此外,本研究所获得的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉,其居里温度在室温附近且具有较低热滞,非常适用于室温磁制冷的应用领域。

图5给出了本研究获得的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉在外加磁场变化为1和2 T时的等温磁熵变值。该磁熵变是麦克斯韦方程计算所得。该球形粉在磁场变化为1和2 T时,磁熵变最大值分别可达6.5和12.5 $\text{Jkg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,均高于参考材料Gd金属在相同磁场下的磁熵变值[2]。

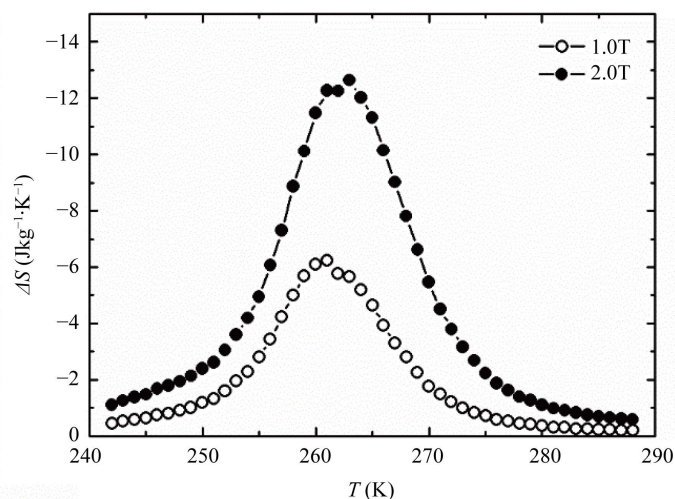


Figure 5. Temperature-dependent entropy change for a field change of 1 and 2 T for the gas-atomized $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ powders.

图5. $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 气体雾化粉在磁场变化为1和2 T时的等温磁熵变

4. 结论

本研究采用气体雾化法成功制备出了 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉,并深入研究了其晶体结构、显微形貌、磁相变行为以及磁热性能。研究发现,本研究所获得的球形粉球形度高,保证3D打印过程粉料的流动性;球形粉颗粒尺寸小、尺寸分布窄,有利于3D打印工件的高致密度、高尺寸精度;第二相含量低、居里温度接近室温、热滞小、磁热性能优异,十分适合室温磁制冷应用领域。因此,本研究所获得的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si,B})$ 球形粉有望应用于3D打印等新型制造领域,为磁制冷材料的加工和成型提供新的途径。

基金项目

本研究受到了国家自然科学基金(资助号 51801102, U1832191)、江苏省自然科学基金(资助号 BK20180491),南京理工大学大型仪器设备开发基金以及国家级大学生创新创业训练计划项目(201910288095Z)的经费支持。

参考文献

- [1] Brück, E. (2005) Developments in Magnetocaloric Refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R381-R391. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/23/R01>
- [2] Gschneidner Jr., K.A. and Pecharsky, V.K. (2000) Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*, **30**, 387-429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
- [3] Hu, F.X., Shen, B.G., Sun, J.R., et al. (2001) Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Applied Physics Letters*, **78**, 375-377. <https://doi.org/10.1063/1.1375836>

-
- [4] Lai, J.W., Huang, B.W., Miao, X.F., *et al.* (2019) Combined Effect of Annealing Temperature and Vanadium Substitution for Magnetocaloric $\text{Mn}_{1.2-x}\text{V}_x\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **803**, 671-677. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.239>
- [5] Dung, N.H., Zhang, L. Ou, Z.Q. *et al.* (2012) High/Low-Moment Phase Transition in Hexagonal Mn-Fe-P-Si Compounds. *Physics Review B*, **86**, Article ID: 045134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045134>
- [6] Hu, S.Y., Miao, X.F., Liu, J., *et al.* (2019) Small Hysteresis and Giant Magnetocaloric Effect in Nb-Substituted $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ Alloys. *Intermetallics*, **114**, Article ID: 106602. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106602>
- [7] Hu, F.X., Shen, B.G. and Sun, J.R. (2000) Magnetic Entropy Change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ Alloy. *Applied Physics Letters*, **76**, 3460-3462. <https://doi.org/10.1063/1.126677>
- [8] Mostafaei, A., Kimes, K.A., Stevens, E.L., *et al.* (2017) Microstructural Evolution and Magnetic Properties of Binder Jet Additive Manufactured Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloy Foam. *Acta Materialia*, **131**, 482-490. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.010>
- [9] Moore, J.D., Klemm, D., Lindackers, D., *et al.* (2013) Selective Laser Melting of $\text{La}(\text{Fe,Co,Si})_{13}$ Geometries for Magnetic Refrigeration. *Journal of Applied Physics*, **114**, Article ID: 043907. <https://doi.org/10.1063/1.4816465>
- [10] Caron, L., Ou, Z.Q., Nguyen, T.T., *et al.* (2009) On the Determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 3559-3566. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.086>
- [11] Miao, X.F., Caron, L., Gercsi, Z., *et al.* (2015) Thermal-History Dependent Magnetoelastic Transition in $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$. *Applied Physics Letters*, **107**, Article ID: 042403. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7157651>
- [12] Guillou, F., Yibole, H., Porcari, G., *et al.* (2014) Magnetocaloric Effect, Cyclability and Coefficient of Refrigerant Performance in the $\text{MnFe}(\text{P,Si,B})$ System. *Journal of Applied Physics*, **116**, Article ID: 063903. <https://doi.org/10.1063/1.4892406>